

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 147/12

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

Schönwald, F.M.

DT 25 38 722 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

25 38 722

⑫

Aktenzeichen:

P 25 38 722.8

⑬

Anmeldetag:

30. 8. 75

⑭

Offenlegungstag:

17. 3. 77

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③① —

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von
1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure,
1-Aminobenzol-5- β -hydroxyäthylsulfon-2-sulfonsäure und
1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren Alkali- und
Erdalkalisalze

⑦①

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Fuchs, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim;
Kapaun, Gustav, Dipl.-Chem. Dr., 6232 Neuenhain

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen:

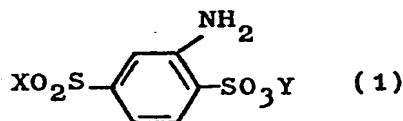
HOE 75/F 223

Datum: 29.8.1975

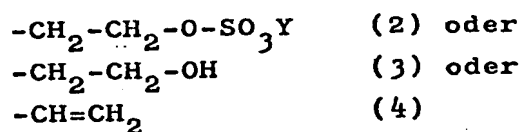
Dr. ST/Rt

Verfahren zur Herstellung von 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-5- β -hydroxyäthylsulfon-2-sulfonsäure und 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure und deren Alkali- und Erdalkalisalze

Die vorliegende Erfindung beschreibt die Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (1)



in welcher X eine Gruppierung



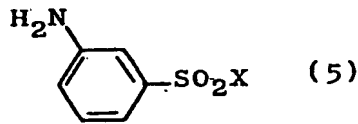
bedeutet, und Y Wasserstoff, ein Alkali oder Erdalkalimetall darstellt. Als Alkali- und Erdalkalimetall sind bevorzugt das Natrium-, Kalium- und Calcium/₂-Atom.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (1) gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Verbindung der Formel (5)

709811/1010

- 2 -

ORIGINAL INSPECTED



in welcher X die obengenannte Bedeutung hat, sulfoniert, indem man die Verbindung der Formel (5) entweder

- a) in 100 %iger Schwefelsäure (Monohydrat) oder in einem Schwefelsäure/Schwefeltrioxidgemisch mit einem Gehalt bis zu 30 Gewichtsprozent Schwefeltrioxid zwischen -15°C und $+40^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 10°C und 20°C , löst oder suspendiert und anschließend Schwefeltrioxid, unverdünnt oder gelöst in wasserfreier Schwefelsäure, zugibt, wobei insgesamt die zwei- bis zweieinhalbfache stöchiometrische Menge an aktivem Schwefeltrioxid, bezogen auf die Verbindung der Formel (5), für die Sulfonierung zum Einsatz kommt, oder
- b) in 100 %iger Schwefelsäure zwischen -15°C und $+40^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 10°C und 20°C löst oder suspendiert, danach zur Sulfonierung im gleichen Temperaturbereich die einfache bis eineinhalbfache stöchiometrische Menge an Chlorsulfonsäure, bezogen auf die Verbindung der Formel (5), zugibt

und in beiden Fällen das Reaktionsgemisch anschließend auf 155 bis 165°C , vorzugsweise bei 158 auf 162°C , erhitzt und die Reaktion bei dieser Temperatur für einige Zeit, wie beispielsweise 1 bis 6 Stunden lang, weiterführt.

Zur Isolierung der Salze der Sulfonsäuren der Formel (1) durch Sulfonierung wird das Sulfonierungsgemisch auf Eis gegossen und die überschüssige Schwefelsäure mit einem Alkali- oder Erdalkalihydroxid- oder -carbonat neutralisiert.

Nach Abfiltrieren der Ausfällungen von Alkali- oder Erdalkalisulfat können die genannten Sulfonsäuren in Form des Alkali- bzw. des Erdalkalisalzes, vorzugsweise des Natrium- oder Kaliumsalzes, durch Sprühtrocknung gewonnen werden.

Die Ausbeute an den Sulfonsäuren der allgemeinen Formel (1) beträgt, umgerechnet auf die freie Säure, 75 bis 95 % der Theorie.

709811/1010

Nach dem Stand der Technik war aber nicht vorhersehbar, daß man durch Einsatz der doppelten bis zweieinhalbfachen stöchiometrischen Menge an aktivem Schwefeltrioxid oder der einfachen bis eineinhalbfachen stöchiometrischen Menge an Chlorsulfonsäure bei 160°C überraschenderweise die 1-Aminobenzol-5-sulfon-2-sulfonsäure der allgemeinen Formel (1) erhält. Denn nach dem Sulfonierungsverfahren der DT-OS 2 352 059 entsteht, ausgehend von einer Verbindung der Formel (5), durch Umsetzung mit der dreifachen stöchiometrischen Menge an aktivem Schwefeltrioxid bei 125 bis 135°C die 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2,4-disulfonsäure. Eine Erniedrigung der Menge an aktivem Schwefeltrioxid führt aber bei diesem Verfahren nur zu einer Verringerung der Ausbeute an Disulfonierungsprodukt neben höheren Anteilen an Ausgangsprodukt.

Daß dagegen durch eine Temperaturerhöhung um 30 bis 35°C eine Monosulfonierung eintreten würde, war nicht vorhersehbar, vielmehr wäre lediglich eine Verschiebung des Mischungsverhältnisses von Vorprodukt und Disulfonierungsprodukt zu erwarten gewesen.

Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde im Falle der 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure durch chromatographische und infrarot-spektroskopische Identität gesichert. Die dazu notwendige Vergleichssubstanz wurde so hergestellt, daß man ausgehend von 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid durch Reduktion zur 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfinssäure mit anschließender Umsetzung mit Äthylenoxid zum 1-Chlor-2-nitrobenzol-4- β -hydroxyäthylsulfon gelangt und anschließend das Chloratom durch den Sulfonsäurerest mit Natrium- oder Kaliumsulfid austauscht, die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduziert, die Hydroxygruppe verestert und den Ester in das Vinylderivat überführt.

Dieses im Labor durchgeführte Herstellungsverfahren für 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure wäre im technischen Maßstab jedoch problematisch, da die bei der Herstellung auftretenden Zwischenstufen 1-Chlor-2-nitrobenzol-4-sulfochlorid und 1-Chlor-2-nitrobenzol-4- β -hydroxyäthylsulfon hautschädigende und allergische Wirkungen zeigt, so daß umfangreiche technische Vorkehrungen zur gefahrlosen Herstellung dieser Verbindungen getroffen werden müssten.

1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure und 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure stellen Diazokomponenten zur Herstellung wertvoller Azofarbstoffe dar, wie sie beispielsweise in den deutschen Offenlegungsschriften 2 161 760 und 2 222 032 beschrieben sind. Solche Azofarbstoffe dienen als Reaktivfarbstoffe zum Echtfärben von natürlichen und synthetischen Cellulosefasern, wie Baumwolle und Zellwolle oder stickstoffhaltigen Fasern, wie Wolle und Polyamidfasern.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.
Die angegebenen Teile sind Gewichtsteile.

2538722

Beispiel 1

28 Teile 1-Aminobenzol-3- β -sulfatoäthyl-sulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 25 Teile Oleum mit einem SO₃-Gehalt von 65 Gewichtsprozent langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man 6 Stunden auf 158 bis 160°C. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt.

Die so erhältliche 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure kann unmittelbar in Lösung, ohne Zwischenisolierung, z. B. durch Diazotierung, weiterverarbeitet werden.

Nach Neutralisation der Lösung läßt sich durch Zugabe säurebindender Mittel, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalicarbonate oder Alkalihydroxide, wobei man gegebenenfalls schwerlösliche Sulfate, wie z.B. Kalziumsulfat, abtrennt, durch Eindampfen die 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure als Alkali- oder Erdalkalisalz isolieren. Die Ausbeute beläuft sich auf 80% der Theorie.

Beispiel 2

20 Teile 1-Aminobenzol-3- β -hydroxyäthylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 25 Teile flüssiges Schwefeltrioxyd langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man 6 Stunden auf 158 - 160°C.

ORIGINAL INSPECTED

709811/1010

2538722

Das erkältete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5- β -sulfato-äthylsulfon-2-sulfonsäure beläuft sich auf 85 % der Theorie.

Die so erhaltene 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure oder deren Alkali- oder Erdalkalisalze können durch ein-stündiges Erhitzen in 200 Teilen verdünnter Natronlauge von einem pH-Wert von 11 in die Alkali- oder Erdalkalisalze von 1-Aminobenzol-5- β -hydroxyäthylsulfon-2-sulfonsäure überführt werden, die sich nach Neutralisation der alkalischen Reaktionslösung mit Salzsäure durch Sprühtrocknung isolieren lassen.

Beispiel 3

18 Teile 1-Aminobenzol-3-vinylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 100 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 25 Teile Oleum mit einem SO₃-Gehalt von 65 Gewichtsprozent langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man 6 Stunden auf 158 - 160°C. Das erkältete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure beläuft sich auf 80 % der Theorie.

Beispiel 4

28 Teile 1-Aminobenzol-3- β -sulfatoäthylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 90 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 13 Teile Chlorsulfonsäure langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man drei Stunden auf 160°C. Das erkältete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben.

709811/1010

- 7 -

Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure beläuft sich auf 85 % der Theorie.

Beispiel 5

20 Teile 1-Aminobenzol-3- β -hydroxyäthylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 90 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 25 Teile Chlorsulfonsäure langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man 3 Stunden auf 160°C. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure beträgt 85 % der Theorie.

Beispiel 6

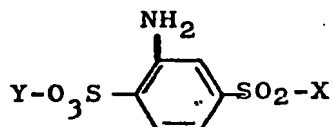
18 Teile 1-Aminobenzol-3-vinylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 90 Teile Schwefelsäuremonohydrat anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und tropft dann 13 Teile Chlorsulfonsäure langsam zu, wobei die Temperatur durch Außenkühlung auf 15 bis 20°C gehalten wird. Anschließend erhitzt man 3 Stunden auf 160°C. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5-vinylsulfon-2-sulfonsäure beläuft sich auf 80 % der Theorie.

Beispiel 7

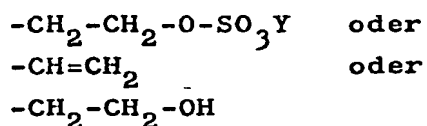
20 Teile 1-Aminobenzol-3- β -hydroxyäthylsulfon werden unter Kühlen und Rühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in 125 Teile Oleum mit einem SO₃-Gehalt von 20 Gewichtsprozent anteilsweise bei 15 bis 20°C eingetragen. Man rührt drei Stunden nach und erhitzt dann 6 Stunden auf 158 bis 160°C. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird dann in Eis eingerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ausbeute an 1-Aminobenzol-5- β -sulfatoäthylsulfon-2-sulfonsäure beläuft sich auf 85 % der Theorie.

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

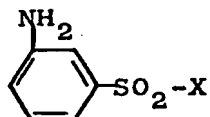


in welcher X eine Gruppierung der Formel



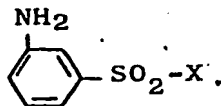
bedeutet und Y für Wasserstoff, ein Alkali- oder Erdalkalimetall steht, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel



in welcher X die oben angegebene Bedeutung hat, in wasserfreier Schwefelsäure (Monohydrat) oder in einem Schwefelsäure/Schwefeltrioxidgemisch mit einem Gehalt bis zu 30 Gewichtsprozent Schwefeltrioxid zwischen -15°C und $+40^\circ\text{C}$ löst oder suspendiert und anschließend mit Schwefeltrioxid versetzt, wobei insgesamt die doppelte bis zweieinhalbfache stöchiometrische Menge an aktivem Schwefeltrioxid für die Sulfonierung zum Einsatz kommt, oder

b) eine Verbindung der oben definierten Formel



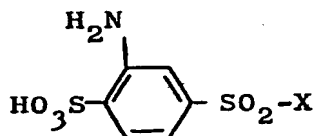
709811/1010

2538722

in 100 %iger Schwefelsäure zwischen -15°C und $+40^{\circ}\text{C}$ löst
oder suspendiert und danach die einfache bis eineinhalb-
fache stöchiometrische Menge an Chlorsulfonsäure im gleichen
Temperaturbereich zugibt

und in beiden Fällen anschließend auf 155°C bis 165°C er-
hitzt oder,

und dann gegebenenfalls die erhaltenen Verbindungen der
allgemeinen Formel



in welcher X die oben angegebene Bedeutung hat, durch Neu-
tralisation mit Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden
oder -carbonaten in die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze
überführt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.